

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 4 月 4 日 (04.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/27067 A1

(51) 国際特許分類: C23C 28/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07828

(22) 国際出願日: 2001 年 9 月 10 日 (10.09.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-296521 2000 年 9 月 28 日 (28.09.2000) JP
特願2000-296522 2000 年 9 月 28 日 (28.09.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 超高温材料研究所 (JAPAN ULTRA-HIGH TEMPERATURE MATERIALS RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP]; 〒755-0001 山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 Yamaguchi (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 成田敏夫 (NARITA, Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7番8号 Hokkaido (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 重成

(HAYASHI, Sigenari) [JP/JP]; 〒060-0042 北海道札幌市中央区大通西18丁目1-36 インフィニート大通801号 Hokkaido (JP). 福本倫久 (FUKUMOTO, Michihisa) [JP/JP]; 〒001-0020 北海道札幌市北区北20条西7丁目18-612 北大アカデミーハウス303号室 Hokkaido (JP). 坂本和志 (SAKAMOTO, Kazushi) [JP/JP]. 笠間昭夫 (KASAMA, Akio) [JP/JP]. 田中良平 (TANAKA, Ryouhei) [JP/JP]; 〒755-0001 山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株式会社 超高温材料研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 石川英毅 (ISHIKAWA, Hidetake); 〒215-0012 神奈川県川崎市麻生区東百合丘3丁目26番 1-114号 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

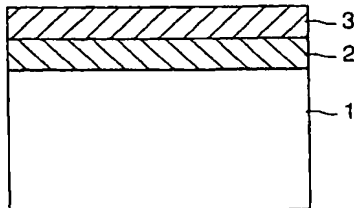
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-RESISTANT MATERIAL OF NIOBIUM BASE ALLOY

(54) 発明の名称: ニオブ基合金の耐熱材料



(57) Abstract: A heat-resistant material for a niobium base alloy which comprises a substrate of a niobium base alloy, a first alloy coating film comprising Re and at least two other metal elements formed on the surface of the substrate and, formed on the surface of the first alloy coating film, a second alloy coating film comprising one element of Al and Si and at least one metal element except these elements. The above combination of coating films exhibits excellent performance in the interception of oxygen and is less susceptible to deterioration owing to diffusion of an element. Suitable compositions of the first alloy coating film and the second alloy coating film are disclosed for each case wherein the second alloy coating film comprises Al or Si, and preferred compositions of alloy coating films for some compositions of the niobium base alloy of the substrate are also disclosed.

[続葉有]

WO 02/27067 A1



(57) 要約:

酸素の遮断性能に優れ、かつ拡散による変質が起りにくい合金皮膜が形成されたニオブ基合金の耐熱材料である。ニオブ基合金の基材表面に、Reと少なくとも2種の他の金属元素とからなる第一層の合金皮膜と、さらにその表面にAlとSiのいずれか一方と少なくとも1種のこれら以外の金属元素とからなる第二層の合金皮膜との2層の皮膜が形成されてなるものである。第二層皮膜にAl又はSiを含むそれぞれの場合について、第一層及び第二層合金皮膜の好適な組成を明らかにした。また、基材のニオブ基合金の組成との関係において、好ましい合金皮膜の組成を明らかにした。

明細書

ニオブ基合金の耐熱材料

5 技術分野

本発明は、ガスタービン、ジェットエンジン等の高温燃焼装置の部材として用いられる耐熱材料に関し、とくにニオブ基合金の基材表面に高温酸化を抑制するための皮膜が形成されたニオブ基合金の耐熱材料に関する。

10

背景技術

近年、発電用ガスタービンの運転温度の一層の高温化が求められ、従来からタービン部材として多用されているNi基合金よりも、使用温度限界の高い新たな耐熱材料が必要となっている。このような材料の一つとして、ニオブ(Nb)系の耐熱材料、例えば固溶強化型又は析出強化型のNb合金やNb-Al系金属間化合物等(本発明では、これらの材料をニオブ基合金という)が注目されている。これらのニオブ基合金は高い高温強度を有するが、いずれも高温域例えば800℃以上の温度域ではきわめて酸化され易いため、ガスタービンのような高温の酸化性雰囲気下でそのまま使用することは困難である。そのため、ニオブ基合金の基材表面に耐酸化を目的とするコーティングを施すことについて種々の検討がなされている。

20

従来から、高温酸化性雰囲気下で使用する金属部材の耐熱・耐酸化被覆として、CrやAlの拡散層を形成する方法や、セラミックコーティングする方法が検討されている。とくにNi基合金においては、熱遮蔽コーティング(Thermal Barrier Coating: TBC)と呼ばれる方法が

25

主流になっている。これは基材表面に金属結合層と、その表面にセラミックスの遮熱層を積層してなるものである。金属結合層にはM C r A l Y合金（MはN i , C oなど）が、遮熱層にはZ r O₂を主成分とするセラミックスが用いられることが多い。

- 5 ニオブ基合金の耐酸化被覆として、特開平10-140333号公報には、I rの表面被覆層が形成された、又はI rの表面被覆層とその下側にT a , R e , Wのうちの1種以上を主成分とする拡散防止層とが形成されたN b合金耐熱部材が開示されている。また、特開平10-140347号公報には、基材表面にI rを真空蒸着すると同時にA lイオン照射を行い、I r - A l合金からなる被覆層を形成する耐酸化被覆層の製造方法が開示されている。
- 10

発明の開示

- 一般にセラミックスの皮膜は、それ自体の靱性や基材との密着性が不十分なため、熱応力により亀裂や剥離を生じることが多く、耐久性に問題が残されている。前述のT B Cにおいても、酸素の遮断は主に金属結合層において行われている。したがって、耐酸化を目的とする皮膜は、
- 15 基材との密着性の高い合金皮膜であって、上記の金属結合層と同様な酸素と窒素などの非金属成分の遮断性能を有するものであることが望ましい。
- 20

- さらに、本発明の対象であるN b基合金は、N i基合金よりもかなり高い使用温度、例えば1400℃を越えるような温度での使用を目標とするものである。かかる高温域では、皮膜と基材間の元素の拡散が避けられず、そのため比較的短時間で皮膜が変質して、その本来の機能を失うことが多い。したがって、耐酸化皮膜の耐久性を確保するには、できる限り拡散を抑制するとともに、多少の拡散があっても、皮膜の変質が
- 25

軽微な被覆構造にする必要がある。

そこで本発明は、ニオブ基合金の基材表面に、酸素と窒素などの非金属成分の遮断性能に優れ、かつ拡散による変質が起りにくい合金皮膜が形成されたニオブ基合金の耐熱材料を提供することを目的とする。

5 上記目的を達成するための本発明は、

(1)ニオブ基合金の基材表面に、Reと少なくとも2種の他の金属元素とからなる第一層の合金皮膜が形成され、さらにその表面にAlとSiのいずれか一方と少なくとも1種のこれら以外の金属元素とからなる第二層の合金皮膜が形成されたニオブ基合金の耐熱材料である。

10 (2)前記第一層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $Re_{1-a-b}M_aR_b$

(式中、MはCr, Ni及びAlからなる群より選ばれた1種以上の元素、RはNb, Mo, W, Hf, Zr及びCからなる群より選ばれた1種以上の元素で、a, bはそれぞれM, Rの原子比である)で表わされるものであり、かつ前記第二層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $Q_{1-c}Al_c$ 。(式中、QはCrとNiのうちの1種以上の元素、cはAlの原子比である)で表わされるものである前項(1)記載のニオブ基合金の耐熱材料である。

20 この耐熱材料においては、原子比aが0.01以上、原子比bが0.01~0.50、a+bが0.95以下であり、かつ原子比cが0.05~0.95であることが好ましい。

また、この耐熱材料においては、前記ニオブ基合金が、Nbをベースとして少なくともMoとWのうちの1種以上とCrとを含有し、かつ必要に応じてSi, Hf, Zr, Cのうちの1種以上を含有する合金であり、前記第一層の合金皮膜中の元素Mが少なくともCrを含み(より好ましくは元素MがCrを主体としてこれに少量のAlとNiのうちの1種以上を含み)、前記第二層の合金皮膜中の元素QがCr又はCrとN

iであることが好ましい。さらに、この耐熱材料において、前記ニオブ基合金はNbとAlを含む金属間化合物であってもよい。

(3)前記第一層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $Re_{1-d}T_dR$ 。

(式中、TはCrとSiのうちの1種以上の元素、RはNb, Mo, W, Hf, Zr及びCからなる群より選ばれた1種以上の元素で、d, eはそれぞれT, Rの原子比である)で表わされるものであり、かつ前記第二層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $X_{1-f}Si_f$ (式中、XはMo, W及びNbからなる群より選ばれた1種以上の元素、fはSiの原子比である)で表わされるものである前項(1)記載のニオブ基合金の耐熱材料である。

この耐熱材料においては、原子比dが0.10以上、原子比eが0.01~0.50、d+eが0.95以下であり、かつ原子比fが0.05~0.95であることが好ましい。

また、この耐熱材料においては、前記ニオブ基合金が、Nbをベースとして少なくともMoとWのうちの1種以上とSiとを含有し、かつ必要に応じてCr, Hf, Zr, Cのうちの1種以上を含有する合金であり、前記第一層の合金皮膜中の元素TがSiであることが好ましく、さらに、この場合において、前記第二層の合金皮膜中の元素XがMoとWのうちの1種以上であることがより好ましい。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の耐熱材料の耐酸化被覆の構造を説明するための模式図であり、第2図は、本発明の耐熱材料を高温大気に曝露した後の皮膜の変化を説明するための断面の模式図である。第3図は、耐酸化特性評価における比較用試験片の高温酸化試験前の皮膜の断面を示す模式図で、第3図(a)はAl合金被覆の場合の例を、第3図(b)はSi合金被

覆の場合の例を示す。第4図は、この比較用試験片の高温酸化試験後の皮膜の断面を示す模式図で、第4図(a)はA l 合金被覆の場合、第4図(b)はS i 合金被覆の場合の例を示す。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明の耐熱材料の耐酸化被覆は、第1図に示すように2層の合金皮膜からなる。上側の第二層の合金皮膜3は、その表面が大気中の酸素で酸化されて、緻密な酸化物層が形成されるため、雰囲気中の酸素や窒素等の非金属元素を遮断する機能を有する。同時に、合金皮膜3は自己修復の機能を有している。すなわち、合金皮膜3は酸化物のもとになる金属元素を含有しているため、表面に生成した酸化物層が剥離した場合には、直ちにその金属元素が酸化され、表面に酸化物層が再生されて、雰囲気中の酸素や窒素等を遮断する作用を維持することができる。一方、下側の第一層の合金皮膜2は基材1と第二層の合金皮膜3との間の元素の拡散を防止することを主な目的とする。

本発明において、第二層の合金皮膜3中の酸化物のもとになる金属元素は、A l 又はS i である。この両者が同時に存在すると低融点の酸化物が生成するため、合金皮膜3中には、いずれか一方のみを添加する。この酸化物のもとになる金属元素がA l である場合（以下「A l 合金被覆」という）と、これがS i である場合（以下「S i 合金被覆」という）では、第一層及び第二層皮膜ともに、好ましい合金皮膜の組成が相違する。

まず、A l 合金被覆の場合は、第二層の合金皮膜3の組成は、実質的に一般式 $Q_{1-c}A l_c$ 。（ここで、QはN i とC r のうちの1種以上の元素、A l はアルミニウムで、cはA l の原子比である。）で表わされるものであることが好ましい。すでに述べたように、A l は、この耐熱材料が

高温の酸化性雰囲気下で酸化された際に、緻密な酸化物層を形成するために必要な元素であり、QはA1との間に高温で安定な相（合金又は金属間化合物）を形成する元素で、第二層皮膜の耐熱性・耐久性を確保する上で不可欠な元素である。

- 5 また、A1合金被覆での第一層の合金皮膜2の組成は、実質的に一般式 $Re_{1-a-b}M_aR_b$ （ここで、Reはレニウムで、MはCr, NiおよびA1からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素、RはNb, Mo, W, Hf, ZrおよびCからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素で、a, bはそれぞれM, Rの原子比である。）で表わされるものであることが好ましい。

- 10 Reは拡散防止の主要な役割をする元素である。元素Mは、主に第一層皮膜と第二層皮膜に含まれ（一部基材中に含まれてもよい）、第一層皮膜と第二層皮膜間（及び第一層皮膜と基材間）の拡散を軽減する上で有効である。また、元素Rは、主に第一層皮膜と基材に含まれ（一部第二層皮膜中に含まれてもよい）、第一層皮膜と基材間（及び第一層皮膜と第二層皮膜間）の拡散を軽減する上で有効である。

- 20 次に、Si合金被覆の場合の好ましい合金皮膜の組成について説明する。Si合金被覆の場合には、第二層の合金皮膜3は、実質的に一般式 $X_{1-f}Si_f$ （式中、XはMo, W及びNbからなる群より選ばれた1種以上の元素、fはSiの原子比である）で表わされる組成を有するものであることが好ましい。この場合は、Siが緻密な酸化物層を形成する元素であり、XはSiとの間に高温で安定な相を形成する元素で、第二層皮膜の耐熱性・耐久性を確保する上で不可欠である。

- 25 また、Si合金被覆での第一層の合金皮膜2は、実質的に一般式 $Re_{1-d-e}T_dR_e$ （式中、TはCrとSiのうちの1種以上の元素、RはNi, Mo, W, Hf, Zr及びCからなる群より選ばれた1種以上の元

素で、 d 、 e はそれぞれ T 、 R の原子比である)で表わされる組成を有するものであることが好ましい。

5 Al 合金被覆、 Si 合金被覆のいずれの場合も、第一層の合金皮膜を3元系以上の組成物で構成する理由は、第二層皮膜中の元素のみならず、基材中の元素も予め第一層皮膜に含ませておき、しかも成分ごとに各相における化学ポテンシャルを等しくしておくことによって、拡散を防止するためである。これにより、耐酸化被覆の分解・変質を抑制することができ、皮膜の耐久性を大幅に向上させることができる。

10 また、 Al 合金被覆における元素 M と R 、及び Si 合金被覆における元素 T と R は、いずれも Re との間に高温で安定な相を形成する元素が好ましく、かかる元素の添加は第一層皮膜の分解・変質を抑制する上で有効である。例えば、 $Re-Cr-Ni$ 系のシグマ相や、 $Re-(Nb, Mo, W)$ 系のシグマ相又はカイ相等の金属間化合物相が好適である。これらの相はそれ自体が高い融点を持つことから、第一層皮膜が分解し
15 たり拡散して消失するのを防止することができ、さらに他の元素の拡散係数が小さいことから、拡散防止の機能を発揮する。

なお、 Al 合金被覆、 Si 合金被覆のいずれの場合も(以下、合金皮膜の関する記述は、とくに言及しない限り Al 合金被覆と Si 合金被覆との両者に共通するものである)、第一層及び第二層の合金皮膜は、実
20 質的に上記の組成を有するものであればよく、不可避免の不純物元素を含むものであってもよい。

第2図は、本発明の耐熱部材を高温大気に曝露した後の皮膜の変化を示す断面の模式図である。図に見られるように、第二層の合金皮膜3の表面に緻密な酸化物層4aが形成される。この酸化物層4aは、主に Al_2O_3 又は SiO_2 からなっており、層厚が小さくても、元素の遮断能
25 は大きい。この状態で継続して使用した時に、第一層皮膜2は、 Re を

含む高温できわめて安定な相であり、拡散を抑制する効果大きい。そのため、第二層皮膜 3 の分解・変質を防止することができ、最表面の酸化物層 4 a に亀裂・剥離が生じて、第二層皮膜 3 表面に再び酸化物層が形成されるため、自己修復性を有する。かくして、耐酸化被覆の耐久性が確保される。

A 1 合金被覆の場合において、第一層の合金皮膜中の元素 M の原子比 a は 0.01 以上であることが好ましい。これ未満では、第二層皮膜から第一層皮膜への元素 Q の拡散が多くなるためである。また、元素 R の原子比 b は 0.01 ~ 0.50 であることが好ましい。 b が 0.01 未満では、基材から第一層皮膜への元素 R の拡散を抑制するという目的が達せられず、 b が 0.50 を越えると、相対的に第一層皮膜中の R e 及び M の含有量が少なくなって好ましくないためである。さらに、 $a + b$ は 0.95 以下であることが好ましい。これを越えると R e の量が少な過ぎて、拡散防止機能が不十分となるためである。また、第二層の合金皮膜中の元素 A 1 の原子比 c は、0.05 ~ 0.95 であることが好ましい。これが 0.05 未満では、緻密な酸化物皮膜を形成するという機能が不十分となり、これが 0.95 を越えると、相対的に元素 Q の量が少なくなって、高温で安定な相を形成することができなくなるためである。

同様に S i 合金被覆の場合においては、第一層の合金皮膜中の元素 T の原子比 d は 0.1 以上であることが好ましい。これ未満では、第二層皮膜から第一層皮膜への元素 X の拡散が多くなるためである。また、元素 R の原子比 e は 0.01 ~ 0.50 であることが好ましい。 e が 0.01 未満では、基材から第一層皮膜への元素 R の拡散を抑制するという目的が達せられず、 e が 0.50 を越えると、相対的に第一層皮膜中の R e 及び T の含有量が少なくなって好ましくないためである。さらに、 $d + e$ は 0.95 以下であることが好ましい。これを越えると R e の量が

少な過ぎて、拡散防止機能が不十分となるためである。また、第二層の合金皮膜中の元素 Si の原子比 f は、 $0.05 \sim 0.95$ であることが好ましい。これが 0.05 未満では、緻密な酸化物皮膜を形成するという機能が不十分となり、これが 0.95 を越えると、相対的に元素 X の
5 量が少なくなって、高温で安定な相を形成することができなくなるためである。

本発明者らは、ニオブ基合金の機械的特性について検討し、Nb-Mo 又は Nb-W の 2 元系合金や Nb-Mo-W の 3 元系合金が高温強度と韌性に優れ、タービン部材として好適なことを知見した。合金元素の
10 含有量の適正範囲は、Mo が $1 \sim 30 \text{ at } \%$ 、W が $1 \sim 15 \text{ at } \%$ である。

本発明者らは、これらの 2 元系又は 3 元系合金の耐酸化被覆について種々検討し、基材のニオブ基合金の組成との関連において、Al 合金被覆又は Si 合金被覆のいずれかを選択するのが好ましいことを知見した。

15 まず、Al 合金被覆においては、第二層皮膜を Cr-Al 系合金で構成するとともに、基材に少量の Cr を添加することにより、きわめて優れた耐酸化性を示すことが見出された。すなわちこの耐熱材料は、基材が Nb-(Mo, W のうちの 1 種以上)-Cr 系合金であり、第一層の合金皮膜が Re と Cr を含み、第二層の合金皮膜が実質的に Cr-Al
20 又は Cr-Ni-Al 合金からなるものである。より好ましい第一層の合金皮膜は、Re と Cr を主体にして、これに少量の (Ni, Al) のうちの 1 種以上と、(Mo, W, Nb) のうちの 1 種以上を含むものである。なお基材は、必要に応じて Si, Hf, Zr, C のうちの 1 種以上を含有するものであってもよい。

25 上記の Al 合金被覆を有する耐熱材料において、第一層皮膜中の Re は $10 \sim 60 \text{ at } \%$ 、Cr は $10 \sim 60 \text{ at } \%$ であることが好ましい。

また第二層皮膜中のAlは15～75at%であることが好ましい。

一方、Si合金被覆に関しては、ニオブ基合金がさらにSiを含有する場合に、第二層皮膜をMo, W, Nbのシリサイドで構成することにより、きわめて優れた耐酸化性を示すことが見出された。すなわちこの耐熱材料は、基材がNb-(Mo, Wのうちの1種以上)-Si系合金であり、第一層の合金皮膜が、実質的にReとSiと(Mo, W, Nbのうちの1種以上)とからなるものであり、かつ第二層の合金皮膜が、実質的にSiと(Mo, W, Nbのうちの1種以上)とからなるものである。その中でも、とくに第二層の合金皮膜が、実質的にSiと(Mo, Wのうちの1種以上)とからなるものであることが好ましい。なお基材は、必要に応じてCr, Hf, Zr, Cのうちの1種以上を含有していてもよい。

このSi合金被覆を有する耐熱材料においては、第一層皮膜中のReは10～60at%, (Mo+W+Nb)は10～60at%、Siは1～50at%であることが好ましい。また第二層皮膜中の(Mo+W+Nb)は20～60at%であることが好ましい。

本発明において、基材表面に合金皮膜を形成する方法は特に限定を要せず、例えばPVD法、CVD法、溶射法、電解被覆法等のいずれであってもよく、また、これらを組み合わせて用いてもよい。さらに、合金皮膜を構成する成分の一部を熱拡散法により添加してもよい。この場合、深さ方向で成分元素の濃度に勾配が生じることがあるが、本発明においては、合金皮膜にかかる濃度勾配があっても差し支えない。第一層及び第二層の合金皮膜の厚みについても特に限定を要しないが、通常は1～100μm程度とする。皮膜厚みが過小であれば、耐酸化や拡散防止の機能が不十分になり、膜厚が過大であれば熱応力が大きくなるので、これらを勘案して適正な膜厚を選択すればよい。

(耐酸化特性の評価)

ニオブ基合金の基材表面に、本発明に基づいて2層の耐酸化皮膜を形成した試験片と、皮膜が1層の比較用試験片について、高温酸化試験を行い耐酸化特性を評価した。この試験は、Al合金被覆した試験片とSi合金被覆した試験片の両者について実施した。

(1)試験片の調製

基材のニオブ基合金として、Al合金被覆の場合はNb-5Mo-5W-5Cr(モル%)の合金(A合金)、Si合金被覆の場合はNb-5Mo-5W-5Cr-16Si(モル%)の合金(B合金)を用いた。いずれの合金も、純度99.9~99.99%のNb, Mo, W, Cr及びSiの粉末あるいは粒状の原料を用い、所定の組成に配合した原料を、Ar雰囲気中でアーク溶解法により溶解してインゴットを作製した。この合金インゴットを1気圧のAr気流中で1700~1800℃×24時間の均質化熱処理をし、その後30×20×2(厚さ)mmの試験片基材を切り出して、被覆処理に供した。

Al合金被覆の本発明の試験片(2層皮膜)は、まず基材のA合金の表面に塩化レニウムを含む熔融塩化物浴から、厚さ5μmの金属Reを電析させた。続いてフェロクロム粉末とともにアルミナ坩堝に埋め込み、 1×10^{-3} Paの真空中において1300℃で10hr保持することによりCr蒸気の拡散処理を行った。るつぼから取り出した試験片を、引き続きFe-Al合金粉末とともに再びアルミナ坩堝に埋め込み、 1×10^{-3} Paの真空中において1000℃で6hr保持して、Al蒸気の拡散処理を施した。

また、Al合金被覆の比較用試験片(1層皮膜)は、上記と同様の方法で用意したA合金の基材に対して、金属Reの電析処理は行わずに、Cr蒸気拡散処理、Al蒸気拡散処理を上記と同条件で実施したものを

用意した。

以上の工程による被覆処理を行った本発明及び比較用の試験片に、予備処理として、1100℃の静止大気中で9時間加熱する拡散・酸化処理を施した。その結果、本発明の試験片では、図2に示すように、基材1の表面に第一層皮膜2、第二層皮膜3が積層し、最表面に酸化物層(A1, O)4aが形成された耐熱材料が得られた。この試験片の皮膜の各層の厚さや組成を第1表に示す。

第1表 A1合金被覆した本発明の試験片における
予備処理後の各層の厚さ及び組成

層の記号 (第2図)	層の厚さ (μm)	組 成 (mol%)						備 考
		Nb	Mo	W	Re	Cr	Al	
4 a	1.5	—	—	—	—	—	—	酸化物層 (Al, O)
3	10	—	—	—	—	81	17	第二層皮膜
2	5	4	≤ 1	≤ 1	62	32	≤ 1	第一層皮膜

第1表の結果から知れるように、基材表面に形成したReの電析層に、Crの蒸気拡散処理によってCrが浸透し、母材からNbが拡散したことによって、Re電析層は主にRe—Cr—Nbの3元系から成る第一層皮膜2に変化した。また、Al蒸気拡散処理によってCr—Alを主成分とする第二層皮膜3が形成され、酸化処理によって酸化物層4aが形成されている。

また、予備処理後の比較用試験片では、第3図(a)に示すように、表面から順に、厚さ約1.5 μm の酸化物層(A1, O)4a、厚さ約2 μm の酸化物層(Cr, O)4b、さらに厚さ約8 μm の主にCrとNbから成る層の順に積層した皮膜が形成されていた。また、このCr—Nb層は、上側のCr richな層5bと下側のNb richな層5aの2層構造になっていた。この試験片における各層の厚さや組成を第2表に

示す。

第2表 A1合金被覆した比較用試験片における
予備処理後の各層の厚さ及び組成

層の記号 (第3図(a))	層の厚さ (μm)	組 成 (mol%)					備 考
		Nb	Mo	W	Cr	Al	
4 a	1.5	—	—	—	—	—	酸化物層 (Al, O)
4 b	2	—	—	—	45	—	酸化物層 (Cr, O)
5 b	4	33	—	—	65	—	
5 a	4	58	4	1	31	—	

- 10 一方、Si合金被覆の本発明の試験片は、B合金の基材表面に塩化レニウムを含む熔融塩化物浴から、厚さ5 μm の金属Reを電析させた。続いて、Ar雰囲気中において溶融した金属Si浴に浸漬した後引き上げてSiめっきをした。このときのSi付着量は、めっき前後の重量変化から約60 g/m^2 (厚さ約25 μm 相当)であった。続いてアルミ
- 15 ナ粉末とともにアルミナ坩堝に埋め込み、 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の真空中において1400℃で6時間保持することにより拡散処理を行った。また、比較用試験片としては、同様の方法で用意したB合金の基材に対して、金属Reの電析は行わずに、Siめっき、拡散処理を上記と同条件で実施したものを用意した。
- 20 以上の工程による被覆処理を行った本発明及び比較用の試験片に、予備処理として、1100℃の静止大気中で9時間加熱する拡散・酸化処理を施した。その結果、本発明の試験片では、図2に示すように、基材1の表面に第一層皮膜2、第二層皮膜3が積層し、最表面に酸化物層(Si, O)4aが形成された耐熱材料が得られた。この試験片の皮膜
- 25 の各層の厚さや組成を第3表に示す。

第3表の結果から知れるように、基材表面に形成したReの電析層に、

- 5 溶融 Si めっきとそれに引き続いた真空中での拡散処理によって Si が浸透し、さらに母材から Nb が拡散したことによって、Re 電析層は主に Re-Si-Nb の 3 元系から成る第一層皮膜 2 に変化した。さらに過剰の Si は、Re 電析層を通過した Nb を固溶して Si-Nb 合金層となつて第二層皮膜 3 が形成された。また、酸化処理をすることによって、Si-Nb 層の表層のみが酸化されて、SiO₂ からなる酸化物層 (Si, O) 4 a が形成された。

第 3 表 Si 合金被覆した本発明の試験片における
予備処理後の各層の厚さ及び組成

層の記号 (第 2 図)	層の厚さ (μm)	組 成 (mol%)						備 考
		Nb	Mo	W	Cr	Si	Re	
4 a	1.5	—	—	—	—	—	—	酸化物層 (Si, O)
3	1.5	23	—	—	—	76	—	第二層皮膜
2	5	13	≤ 1	≤ 1	≤ 1	18	67	第一層皮膜

- 15 また、予備処理後の比較用試験片では、第 3 図 (b) に示すように、表面から順に、厚さ約 1.5 μm の酸化物層 (Si, Nb, O) 4 b、その内側に厚さ約 45 μm の主に Si と Nb からなる層 (Si-Nb 層 5) が形成されていた。この試験片における各層の厚さや組成を第 4 表に示す。

第 4 表 Si 合金被覆した比較用試験片における
予備処理後の各層の厚さ及び組成

層の記号 (第 3 図 (b))	層の厚さ (μm)	組 成 (mol%)						備 考
		Nb	Mo	W	Cr	Si		
4 b	1.5	—	—	—	—	—		酸化物層 (Si, Nb, O)
5	45	33	2	1	1	63		

(2) A1合金被覆された試験片の高温酸化試験結果

上記のように用意されたA1合金被覆の本発明及び比較用の試験片を、1100℃の静止大気中で等温連続加熱する高温酸化試験を行なって、耐酸化特性を比較した。本発明の試験片については、加熱時間を168時間とした。比較用試験片については外観変化が著しいので12時間とした。その結果を第5表と第6表に示す。

第5表 A1合金被覆した本発明の試験片における高温酸化試験前後の酸化物層厚さ及び第二層皮膜のAl濃度の比較

	1100℃酸化試験(168時間)	
	試験前	試験後
酸化物層(4a)の厚さ(μm)	1.5	2.0~2.5
第二層皮膜のAl濃度(mol%)	17	14

第6表 A1合金被覆した比較用試験片における高温酸化試験前後の酸化物層厚さの比較

	1100℃酸化試験(12時間)	
	試験前	試験後
酸化物層の厚さ(μm)	3.5*	170**

* : 第3図(a)の層4aと層4bの厚さの合計

** : 第4図(a)の層4c(20 μm)と4d(150 μm)の厚さの合計

本発明の試験片では、高温酸化試験後も被覆構造に大きな変化はなく、図2に示すような状態を維持していた。第5表には、本発明材の、168時間の耐酸化試験前後における酸化物層4aの厚さの変化と、酸化物層4aの下にある第二層皮膜3中のA1濃度の変化を示している。168時間の酸化後も、第二層には14%のA1濃度が維持されており、このことから、第一層には、第二層のA1が内方拡散(基材側への拡散)

により失われることを防ぐ、すなわち拡散防止層の作用があることがわかる。また、酸化物層 4 a は、X 線回折によれば α アルミナであった。また、アルミナが基材表面において極端な厚さの変化なしに維持されていることは、第二層の Al 濃度が Cr-Al 合金におけるアルミナ形成能を発現できる濃度以上であることを表わしている。

一方、比較用試験片の 12 時間の高温酸化試験後の皮膜の状態を、模式的に第 4 図 (a) に示す。また、高温酸化試験前後における酸化物層の厚さの変化を第 6 表に示す。高温酸化試験後には、表面側の酸化物層 (Cr, Nb, O) 4 c と下側の酸化物層 (Nb, O) 4 d の 2 層になっていたが、酸化物層全体の厚さは $170\text{ }\mu\text{m}$ に達しており、その大部分 (約 $150\text{ }\mu\text{m}$) は Nb と O からなる層 4 d であって、基材の Nb 基合金が酸化されたことを示している。

(3) Si 合金被覆された試験片の高温酸化試験結果

上記のように用意された Si 合金被覆の本発明及び比較用の試験片を、
1200℃の静止大気中で等温連続加熱する高温酸化試験を行なって、耐酸化特性を比較した。本発明の試験片については、加熱時間を 168 時間とした。比較用試験片については外観変化が著しいので 8 時間とした。その結果を第 7 表と第 8 表に示す。

第 7 表 Si 合金被覆した本発明の試験片における高温酸化試験前後の酸化物層厚さ及び第二層皮膜の Si 濃度の比較

	1200℃ 酸化試験 (168 時間)	
	試験前	試験後
酸化物層 (4a) の厚さ (μm)	1.5	1.5~3.0
第二層皮膜の Si 濃度 (mol%)	7.6	6.9

本発明の試験片では、高温酸化試験後も被覆構造に大きな変化はなく、第2図に示すような状態を維持していた。第7表には、本発明の試験片の168時間の高温酸化試験の前後における酸化物層4aの厚さの変化と、酸化物層4aの下にある第二層皮膜3中のSi濃度の変化を示している。168時間の酸化後も、第二層には69%のSi濃度が維持され、このことから、第一層には、第二層中のSiの内方拡散を防止する作用があることがわかる。

第8表 Si合金被覆した比較用試験片における
高温酸化試験前後の酸化物層厚さの比較

	1200℃酸化試験(8時間)	
	試験前	試験後
酸化物層の厚さ(μm)	1.5 ^{*1}	120 ^{*2}

*1: 第3図(b)の層4aと層4bの厚さの合計

*2: 第4図(b)の層4b(20μm)と層4c(100μm)の厚さの合計

また、酸化物層4aは、X線回折によればSiO₂であった。また、酸化物層が部材表面において極端な厚さの変化なしに維持されていることは、第二層のSi濃度がSi-Nb合金におけるSiO₂形成能を発現できる濃度以上であることを表している。

一方、比較用試験片の8時間の高温酸化試験後の皮膜の状態を、模式的に第4図(b)に示す。また、高温酸化試験前後における酸化物層の厚さの変化を第8表に示す。高温酸化試験後には、表面側の酸化物層(Si, Nb, O)4bと下側の酸化物層(Nb, O)4cの2層になっていたが、酸化物層全体の厚さは120μmに達しており、その大部分(約100μm)はNbとOからなる層4cであって、基材のNb基合金が酸化されたことを示している。

産業上の利用の可能性

上記のように、本発明によりニオブ基合金の基材表面に高温酸化を抑制する効果の大きい被覆が形成された耐熱材料を提供することが可能になった。この耐酸化被覆は、第二層皮膜中のAl又はSiの酸化により酸化物が再生して、雰囲気中の酸素や窒素等の非金属元素を遮断する作用を維持する自己補修の機能を有するとともに、第一層皮膜により元素の拡散を抑制するため、1100～1200℃以上の高温域に長時間保持してもほとんど皮膜が変質せず、きわめて耐酸化性や耐久性に優れている。

そのため、この耐熱材料はガスタービンのブレード材やジェットエンジン、ロケットエンジン等の構造用部材として好適である。また、これらの部材を無冷却で使用することも可能となるため、熱効率の向上や装置構造の簡略化に貢献することができる。

請 求 の 範 囲

1. ニオブ基合金の基材表面に、R e と少なくとも2種の他の金属元素とからなる第一層の合金皮膜が形成され、さらにその表面にA l とS i のいずれか一方と少なくとも1種のこれら以外の金属元素とからなる第二層の合金皮膜が形成されたニオブ基合金の耐熱材料。
2. 前記第一層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $Re_{1-a-b}M_aR_b$ (式中、MはC r, N i 及びA l からなる群より選ばれた1種以上の元素、RはN b, M o, W, H f, Z r 及びC からなる群より選ばれた1種以上の元素で、a, b はそれぞれM, R の原子比である) で表わされるものであり、かつ前記第二層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $Q_{1-c}A l_c$ (式中、QはC r とN i のうちの1種以上の元素、c はA l の原子比である) で表わされるものである請求の範囲第1項記載の耐熱材料。
3. 前記原子比aが0.01以上、前記原子比bが0.01~0.50、 $a+b$ が0.95以下であり、かつ前記原子比cが0.05~0.95である請求の範囲第2項記載の耐熱材料。
4. 前記ニオブ基合金が、N b をベースとして少なくともM o とW のうちの1種以上とC r とを含有し、かつ必要に応じてS i, H f, Z r, C のうちの1種以上を含有する合金であり、前記第一層の合金皮膜中の元素Mが少なくともC r を含み、かつ前記第二層の合金皮膜中の元素QがC r 又はC r とN i である請求の範囲第2項又は第3項記載の耐熱材料。
5. 前記元素MがC r を主体としてこれに少量のA l とN i のうちの1種以上を含むものである請求の範囲第4項記載の耐熱材料。
6. 前記ニオブ基合金はN b とA l を含む金属間化合物である請求の範

図第 2 項又は第 3 項記載の耐熱材料。

7. 前記第一層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $Re_{1-d}T_dR$ 。

(式中、TはCrとSiのうちの1種以上の元素、RはNb, Mo, W, Hf, Zr及びCからなる群より選ばれた1種以上の元素で、d, eはそれぞれT, Rの原子比である)で表わされるものであり、かつ前記第二層の合金皮膜の組成が、実質的に一般式 $X_{1-f}Si_f$ (式中、XはMo, W及びNbからなる群より選ばれた1種以上の元素、fはSiの原子比である)で表わされるものである請求の範囲第1項記載の耐熱材料。

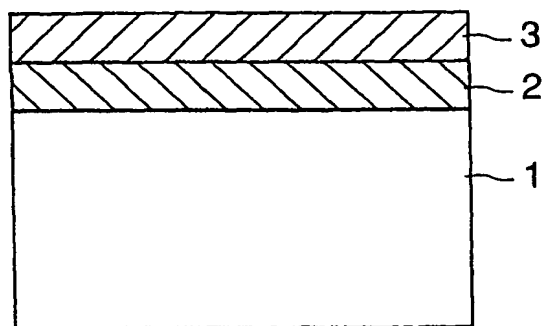
8. 前記原子比dが0.10以上、前記原子比eが0.01~0.50、 $d+e$ が0.95以下であり、かつ前記原子比fが0.05~0.95である請求の範囲第7項記載の耐熱材料。

9. 前記ニオブ基合金が、Nbをベースとして少なくともMoとWのうちの1種以上とSiとを含有し、かつ必要に応じてCr, Hf, Zr, Cのうちの1種以上を含有する合金であり、前記第一層の合金皮膜中の元素TがSiである請求の範囲第7項又は第8項記載の耐熱材料。

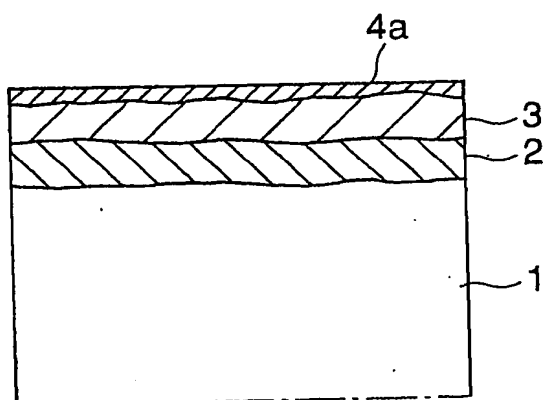
10. 前記第二層の合金皮膜中の元素XがMoとWのうちの1種以上である請求の範囲第9項記載の耐熱材料。

1/3

第 1 図

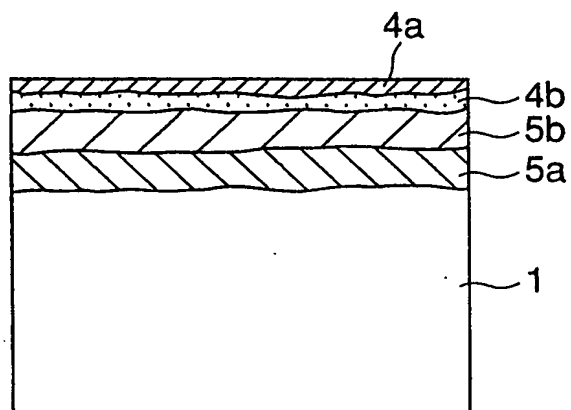


第 2 図

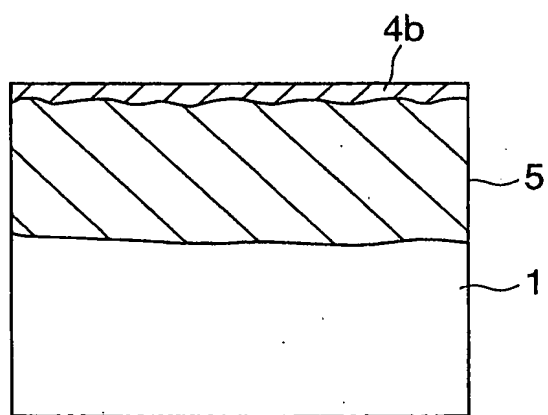


2 / 3

第3図(a)

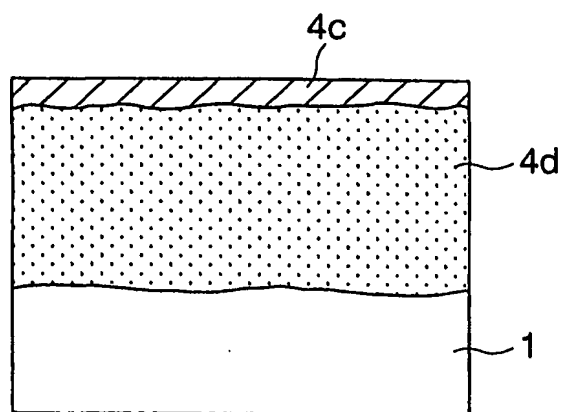


第3図(b)

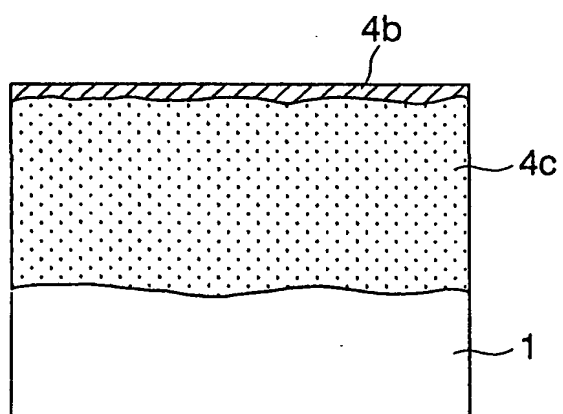


3 / 3

第4図(a)



第4図(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C 28/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C 28/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-59235 A (Hitachi, Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99) (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2001 (28.11.01)Date of mailing of the international search report
11 December, 2001 (11.12.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/07828

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 28/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 28/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-59235 A (株式会社日立製作所), 23. 2 月, 1999 (23. 02. 99) (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 11. 01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424